

537,725
06 JUN 2004

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Juni 2004 (24.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/053036 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11C 3/00, (74) Anwalt: MEYER-DULHEUER, Karl-Hermann; Metzlerstrasse 27, 60594 Frankfurt am Main (DE).
C10L 1/02
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010550 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
23. September 2003 (23.09.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 57 215.1 7. Dezember 2002 (07.12.2002) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): LURGI AG [DE/DE]; Lurgiallee 5, 60295 Frankfurt am Main (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BÖNSCH, Rudolf [DE/DE]; Tuchbleide 3, 55130 Mainz-Laubenheim (DE). KASTL, Wolfgang [DE/DE]; Strackgasse 8a, 63075 Offenbach am Main (DE). MITSCHKE, Peter [DE/DE]; Tannenstrasse 6, 63477 Maintal (DE). SAFT, Helmut [DE/DE]; Mittelstrasse 1, 61194 Niedertal (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR IMPROVING THE LONG TERM STABILITY OF BIODIESEL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERBESSERUNG DER LANGZEITSTABILITÄT VON BIODIESEL

(57) Abstract: Disclosed is a method for improving the long term stability of biodiesel, wherein the raw ester formed by transesterification of a vegetal or animal fat or oil with methanol is intensively post-treated with a strong acid and a complexing agent and the ester layer separated from the emulsion thus formed undergoes thorough water washing and is subsequently dried.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Verbesserung der Langzeitstabilität von Biodiesel beschrieben, bei dem der durch Umesterung eines pflanzlichen oder tierischen Fettes oder Öls mit Methanol gebildete Rohester mit einer starken Säure und einem Komplexbildner intensiv nachbehandelt und die aus der dabei gebildeten Emulsion abgetrennte Esterschicht einer gründlichen Wasserwäsche unterworfen und anschliessend getrocknet wird.

WO 2004/053036 A1

5 Verfahren zur Verbesserung der Langzeitstabilität von Biodiesel

10 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren für die Herstellung von verbessertem Biodiesel aus Fetten und Ölen, insbesondere aus Ölsaaten, aus denen das Öl durch Pressen oder durch Lösemittlextraktion gewonnen wurde, sowie aus Altfett (yellow grease).

15 Bekannt ist, dass Biodiesel durch Umesterung von nativen Glycerinestern, in Europa vor allem aus Rapsöl, mit Methanol unter Einsatz von entweder sauren (p-Toluolsulfonsäure) oder basischen Katalysatoren, wie zum Beispiel KOH, NaOH oder Natriummethylat gewonnen wird. Dabei kommen sowohl Batch-Verfahren als auch kontinuierliche Verfahren zum Einsatz.

20

Die zur Gewinnung von Biodiesel eingesetzten pflanzlichen und tierischen Rohöle enthalten stets einen Anteil an freien Fettsäuren und Schleimstoffen, die bei der basenkatalysierten Umesterung zu einem höheren Katalysatorverbrauch durch Verseifung der freien Fettsäuren führen, welche dann über die Glycerinphase ausgetragen werden. Die Schleimstoffe im Rohöl führen bei der direkten Umesterung zu stabilen Emulsionen, die die Trennung von Ester- und Glycerinphase negativ beeinflussen. Daher werden vorzugsweise entsäuerte und entschleimte Öle mit einem Gehalt an freien Fettsäuren $< 0,1\%$ und einem Phosphorgehalt < 20 ppm für die Produktion von Biodiesel eingesetzt. Ein für die Umsetzung eines pflanzlichen oder tierischen Öls oder Fettes mit Methanol oder Ethanol und einem alkalischen Katalysator besonders geeignetes Verfahren ist in der deutschen Patentanmeldung DE 41 23 928 beschrieben, bei dem man mit mindestens zwei Umsetzungstufen arbeitet, wobei jede Umsetzungstufe einen Mischreaktor und einen Abscheider zur Abtrennung einer leichten, esterreichen Phase von einer schweren glycerinreichen Phase aufweist.

25

30

35

- 5 Nach erfolgter Umesterung werden dem Rohmethylester in weiteren Verfahrensschritten die Restglyceride und das gelöste Glycerin sowie die Salze und die zu Seifen umgesetzten Fettsäuren entzogen. Hierzu wird der Rohmethylester einer Säurebehandlung und anschließender Wasserwäsche mittels des Einsatzes von Zentrifugen, Rührkesseln oder Waschkolonnen mit Gegenstrom-
- 10 prinzip unterworfen. Der so gewonnene Fettsäuremethylester entspricht normalerweise den Anforderungen der Biodieselnorm.

Allerdings hat es sich gezeigt, dass es in Abhängigkeit vom eingesetzten Fett oder Öl bei der Lagerung des blanken Biodiesels nach Waschung und Trock-

15 nung, der die analytischen Kriterien der Biodieselnorm erfüllt, zu einer nachträglichen Ausflockung kommen kann, unabhängig davon, ob der Biodiesel nach der Trocknung zusätzlich filtriert oder zentrifugiert wurde. Diese Ausflockungen bestehen zu 97% aus organischem Material mit einem Ascheanteil von 3%, der sich aus ein- oder mehrwertigen Kationen, Schwefel- und Phosphorverbindun-

20 gen zusammensetzt. Diese Ausflockungen können die Verwendbarkeit des Biodiesels als Kraftstoff nachhaltig stören, weil sie schnell zu Verstopfungen der Kraftstofffilter führen. Es ist deshalb für die technische Brauchbarkeit des Biodiesels eine entscheidende Voraussetzung, dass auch bei längerer Lagerung das Auftreten von Ausflockungen mit Sicherheit verhindert wird.

25 Nachdem herausgefunden worden ist, dass das Entstehen von Ausflockungen auf Kondensations- oder Kristallisationskeimen wie Phosphatiden und ionischen Komplexen organischer- oder anorganischer Natur beruhen, die im herkömmlich hergestellten Biodiesel stets enthalten sind, stellte sich die Aufgabe, diese

30 Kristallisations- oder Kondensationskeime bei der Waschung des Rohmethylesters so deutlich zu senken, dass eine nachträgliche Ausflockung im getrockneten Ester bei der Lagerung nicht mehr zu beobachten ist.

Die Erfindung betrifft deshalb ein Verfahren zur Verbesserung der Langzeit-

35 stabilität von Biodiesel, bei dem der durch Umesterung eines pflanzlichen oder tierischen Fettes oder Öles mit Methanol gebildete Rohmethylester mit einer starken Säure oder mit einer Mischung aus einer starken Säure und einem

- 5 Komplexbildner intensiv nachbehandelt und die aus der dabei gebildeten Emulsion abgetrennte Esterschicht einer gründlichen Wasserwäsche unterworfen und anschließend getrocknet wird.

- 10 Zweckmäßigerweise erfolgt die Nachbehandlung des Biodiesels bei Temperaturen zwischen 25 und 60°C unter Verwendung eines mechanischen Intensiv-Vermischers.

- 15 Als starke Säuren werden erfindungsgemäße vor allem Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure und als Komplexbildner EDTA oder Zitronensäure eingesetzt.

- 20 Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass die aus dem blanken Biodiesel nachträglich ausfallenden Flocken organischer Natur sind und aus Stoffen bestehen, die normalerweise im Fettsäuremethylester, also dem Biodiesel, gelöst sind. Es kann sich hierbei um Salze langkettiger Fettsäuren, Wachse oder Restschleimstoffe handeln. Diese gelösten Verbindungen sind nach erfolgter Umesterung durch Einsatz von Zentrifugen oder Filtern bei der Aufarbeitung des Rohbiodiesels mechanisch nicht mehr abtrennbar. Auch eine Waschung des Rohmethylesters mit Zentrifugen oder Waschkolonnen vermag diese gelösten und in so geringen Mengen vorliegenden organischen Verbindungen, dass sie analytisch kaum mehr nachweisbar sind, nicht mit Sicherheit aus der Esterphase in die Waschwasserphase zu überführen. Erst bei Anwesenheit eines „Kristallisationskeimes“, an den sich die gelösten und im Ester feinst verteilten Verbindungen anlagern können, kommt es in Abhängigkeit von der Zeit zu einer sichtbaren Flockenbildung.

- 35 Ziel des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Verbesserung der Langzeitstabilität von Biodiesel kann es also nicht sein, die sich anlagernden, in der Esterphase echt gelösten organischen Verbindungen zu entfernen, sondern die Spuren an „Kristallisationskeimen“ zu beseitigen. Dies können ein- oder mehrwertige Kationen, Restseifen von Fettsäuren mit mehrwertigen Kationen, Komplexe aus an- und organischen Verbindungen oder Phosphatide, also Schleimstoffe, sein.

- 5 Erreicht wird die Entfernung der Kristallisationskeime einerseits durch eine Intensivierung des Waschprozesses und andererseits durch eine zusätzliche Hydrophilisierung der Kristallisationskeime, um diese bei der nachfolgenden Wasserwäsche besser aus der organischen Esterphase abtrennbar zu machen und zugleich auch eine intensivere Spaltung der langkettigen Kalzium- und
- 10 Magnesiumseifen sowie eine sichere Entfernung der Eisenverbindungen zu bewirken.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch das beigefügte Bild 1 im einzelnen näher erläutert:

15

- Der durch Umesterung eines pflanzlichen oder tierischen Fettes oder Öles oder eines Altöles (yellow grease) mit Methanol gebildete Rohester liegt zunächst im Gemisch mit dem abgespaltenen Glycerin vor. Dieses Gemisch enthält als Verunreinigungen noch nicht umgesetztes Methanol, Seifen, freies Glycerin, Mono- und Diglyceride, Reste von alkalischem Katalysator (zum Beispiel Natrium-
- 20 methyllat) sowie Rest-Phosphatide (Schleimstoffe) und organische und anorganische Eisenverbindungen aus dem eingesetzten Fett oder Öl. Im Settler 2 wird die das Glycerin und Restkatalysator enthaltende schwere Phase abgetrennt und in den zur Umesterung eingesetzten Reaktor 1 zurückgeführt.

25

- Die Rohesterphase dagegen wird zur Spaltung der Seifen mit einer starken Säure oder mit einer Mischung aus einer starken Säure und einem Komplexbildner wie zum Beispiel Zitronensäure oder EDTA einer Intensiv-
- 30 Vermischungsapparatur (Ultraturax-Inline-Mischer) zugeführt. Bei einem Energieeintrag von 0,002 kW/kg Rohester wird in der speziellen Mischkammer des Inline-Mischers bei etwa 50°C aus der Ester- und aus der Säurephase eine Feinemulsion hergestellt, die dem Settler 3 zugeführt wird.

35

Nach einer Verweilzeit von ca. 30 Minuten trennt sich eine schwere Phase aus dem Ester ab und die Emulsion bricht. Zwischen der Esterphase und der schweren Phase bildet sich eine stabile Interphase aus, die selbst bei Einsatz einer technischen Zentrifuge nicht in die schwere Phase abtrennbar ist.

5 Der so vorgereinigte Ester wird dann einer anschließenden Wasserwäsche zugeführt. Diese Wasserwäsche kann in einem Rührkessel oder einer Zentrifuge oder in einer Waschkolonne mit Gegenstromprinzip erfolgen. Ganz besonders bewährt hat sich allerdings eine Intensivwäsche mit dem Ultraturax-Inline-Mischer.

10

Der so gewonnene, gereinigte Biodiesel ist praktisch von allen Kondensations- und Kristallisationskeimen sowie Schleimstoffen und Eisenverbindungen befreit und hat eine so hervorragende Langzeitstabilität, dass auch nach Trocknen des Biodiesels zur Entfernung der restlichen Wasserspuren bei Langzeitlagerung-
15 keinerlei Trübung oder Flockenbildung eintritt.

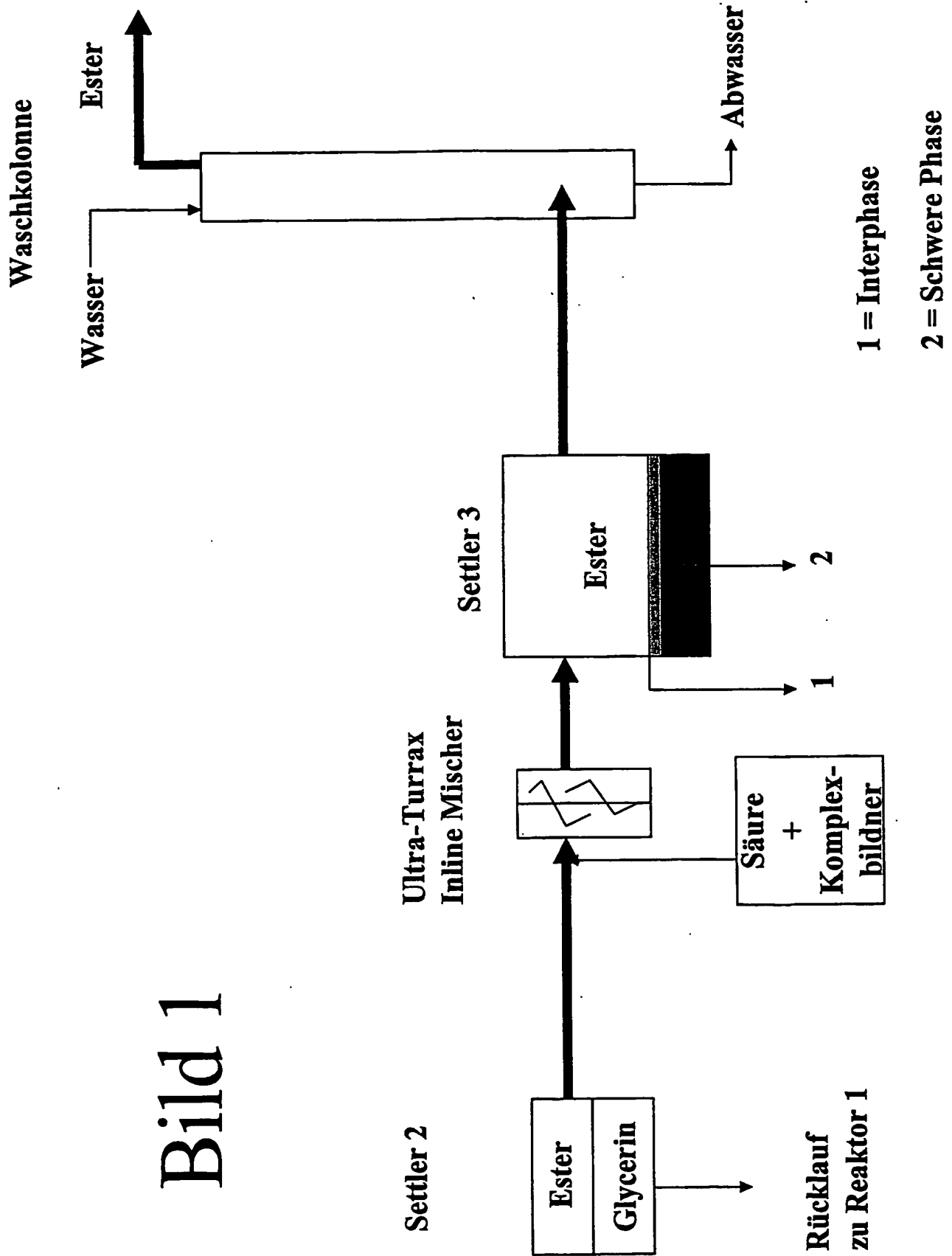
Überraschend ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren außerdem, dass der Einsatz eines Intensivmischers in kürzester Zeit zu einer Spaltung der Seifen durch starke Säuren führt, und dass außerdem in Gegenwart von starker Säure,
20 Alkohol und Wasser die noch im Ester befindlichen Phosphatide und Eisenverbindungen aus der organischen Phase herausgelöst und in die schwere, wässrige Phase und in die Interphase überführt werden. Zur Abtrennung dieser Verunreinigungen hat sich die Kombination eines Intensivmischers mit nachgeschaltetem Settler hervorragend bewährt, während beim Einsatz einer Zentrifuge
25 die phosphatidhaltige Interschicht nicht sicher vom Ester abtrennbar war.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es somit in äußerst einfacher Weise, die Langzeitstabilität von Biodiesel erheblich zu erhöhen, so dass Trübungen und Flockenbildungen, gänzlich vermieden werden können und damit
30 die beim Einsatz von Biodiesel bisher äußerst störende Verstopfung von Poren und Filtern unterbunden werden kann.

5 Patentansprüche:

- 10 1. Verfahren zur Verbesserung der Langzeitstabilität von Biodiesel, **dadurch gekennzeichnet**, dass der durch Umesterung eines pflanzlichen oder tierischen Fettes oder Öles mit Methanol gebildete Rohmethylester mit einer starken Säure oder mit einer Mischung aus einer starken Säure und einem Komplexbildner intensiv nachbehandelt und die aus der dabei gebildeten Emul-
- 15 sion abgetrennte Esterschicht einer gründlichen Wasserwäsche unterworfen und anschließend getrocknet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Nachbehandlung des Biodiesels mit einer starken Säure oder mit einer Mischung aus
- 20 einer starken Säure und einem Komplexbildner bei Temperaturen zwischen 25 und 60°C erfolgt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Behandlung des Biodiesels in einem mechanischen Intensiv-
- 25 Vermischer erfolgt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass als starke Säure Salzsäure, Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure oder Phosphorsäure und als Komplexbildner EDTA oder Zitronensäure eingesetzt
- 30 werden.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Wasserwäsche des Biodiesels in einer Waschkolonne nach dem Gegenstromprinzip oder mittels eines mechanischen Intensiv-Vermischers erfolgt.

Bild 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/10550

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C11C3/00 C10L1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11C C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 249 463 A (BIO ENERGY TECHNOLOGY LTD) 16 December 1987 (1987-12-16) column 2, last paragraph; claim 1; figure 1; example 1 column 4, paragraph 2 - paragraph 6 ---	1-5
X	FR 2 560 210 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 30 August 1985 (1985-08-30) page 2, line 20 -page 3, line 22; claims 1,2,8,11 ---	1,2,4
X	FR 996 608 A (INST RECH S POUR LES HUILES DE) 24 December 1951 (1951-12-24) claims 1-3 ---	1,2,4
A	GB 2 090 613 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 14 July 1982 (1982-07-14) page 4, line 11-26 ---	1,5
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 January 2004

Date of mailing of the international search report

20/01/2004

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gilliquet, J-N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/10550

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 6 440 057 B1 (ERGUEN NURHAN ET AL) 27 August 2002 (2002-08-27) column 1, paragraph 4 column 2, paragraph 8 - paragraph 10; claim 1; figure 1</p> <p>-----</p>	1,3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/10550

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0249463	A	16-12-1987	AU 7514487 A WO 8707632 A1 CN 87104580 A EP 0249463 A2	11-01-1988 17-12-1987 27-01-1988 16-12-1987
FR 2560210	A	30-08-1985	FR 2560210 A1	30-08-1985
FR 996608	A	24-12-1951	NONE	
GB 2090613	A	14-07-1982	FR 2497222 A1 FR 2498622 A1 BR 8108559 A DE 3150988 A1 OA 6976 A BR 8108111 A BR 8108488 A DE 3149170 A1 DE 3150989 A1 GB 2090611 A ,B GB 2090612 A ,B OA 6982 A OA 6975 A	02-07-1982 30-07-1982 19-10-1982 05-08-1982 31-07-1983 21-09-1982 19-10-1982 29-07-1982 05-08-1982 14-07-1982 14-07-1982 31-08-1983 31-07-1983
US 6440057	B1	27-08-2002	AT 199097 A WO 9926913 A1 AT 218531 T AU 741892 B2 AU 1326299 A BG 104444 A BR 9815003 A CA 2311400 A1 CN 1117063 B DE 59804365 D1 DK 1034160 T3 EA 2043 B1 EE 200000302 A EP 1034160 A1 ES 2178282 T3 HK 1030929 A1 HR 20000428 A1 HU 0100416 A2 JP 2001524553 T NO 20002570 A NZ 504648 A PL 341110 A1 PT 1034160 T SI 1034160 T1 SK 7722000 A3 TR 200001488 T2 US 2002013486 A1	15-12-1999 03-06-1999 15-06-2002 13-12-2001 15-06-1999 31-01-2001 03-10-2000 03-06-1999 06-08-2003 11-07-2002 14-10-2002 24-12-2001 15-06-2001 13-09-2000 16-12-2002 11-04-2003 30-04-2001 28-06-2001 04-12-2001 19-07-2000 01-02-2002 26-03-2001 31-10-2002 31-10-2002 12-09-2000 21-12-2001 31-01-2002

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10550

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C11C3/00 C10L1/02

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11C C10L

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 249 463 A (BIO ENERGY TECHNOLOGY LTD) 16. Dezember 1987 (1987-12-16) Spalte 2, letzter Absatz; Anspruch 1; Abbildung 1; Beispiel 1 Spalte 4, Absatz 2 - Absatz 6 ---	1-5
X	FR 2 560 210 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 30. August 1985 (1985-08-30) Seite 2, Zeile 20 - Seite 3, Zeile 22; Ansprüche 1,2,8,11 ---	1,2,4
X	FR 996 608 A (INST RECH S POUR LES HUILES DE) 24. Dezember 1951 (1951-12-24) Ansprüche 1-3 ---	1,2,4
A	GB 2 090 613 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 14. Juli 1982 (1982-07-14) Seite 4, Zeile 11-26 ---	1,5
-/-		



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Januar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/01/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gilliquet, J-N

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 440 057 B1 (ERGUEN NURHAN ET AL) 27. August 2002 (2002-08-27) Spalte 1, Absatz 4 Spalte 2, Absatz 8 - Absatz 10; Anspruch 1; Abbildung 1 -----	1,3

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10550

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0249463	A	16-12-1987	AU 7514487 A	11-01-1988
			WO 8707632 A1	17-12-1987
			CN 87104580 A	27-01-1988
			EP 0249463 A2	16-12-1987
FR 2560210	A	30-08-1985	FR 2560210 A1	30-08-1985
FR 996608	A	24-12-1951	KEINE	
GB 2090613	A	14-07-1982	FR 2497222 A1	02-07-1982
			FR 2498622 A1	30-07-1982
			BR 8108559 A	19-10-1982
			DE 3150988 A1	05-08-1982
			OA 6976 A	31-07-1983
			BR 8108111 A	21-09-1982
			BR 8108488 A	19-10-1982
			DE 3149170 A1	29-07-1982
			DE 3150989 A1	05-08-1982
			GB 2090611 A ,B	14-07-1982
			GB 2090612 A ,B	14-07-1982
			OA 6982 A	31-08-1983
			OA 6975 A	31-07-1983
US 6440057	B1	27-08-2002	AT 199097 A	15-12-1999
			WO 9926913 A1	03-06-1999
			AT 218531 T	15-06-2002
			AU 741892 B2	13-12-2001
			AU 1326299 A	15-06-1999
			BG 104444 A	31-01-2001
			BR 9815003 A	03-10-2000
			CA 2311400 A1	03-06-1999
			CN 1117063 B	06-08-2003
			DE 59804365 D1	11-07-2002
			DK 1034160 T3	14-10-2002
			EA 2043 B1	24-12-2001
			EE 200000302 A	15-06-2001
			EP 1034160 A1	13-09-2000
			ES 2178282 T3	16-12-2002
			HK 1030929 A1	11-04-2003
			HR 20000428 A1	30-04-2001
			HU 0100416 A2	28-06-2001
			JP 2001524553 T	04-12-2001
			NO 20002570 A	19-07-2000
			NZ 504648 A	01-02-2002
			PL 341110 A1	26-03-2001
			PT 1034160 T	31-10-2002
			SI 1034160 T1	31-10-2002
			SK 7722000 A3	12-09-2000
			TR 200001488 T2	21-12-2001
			US 2002013486 A1	31-01-2002